

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 10 月 18 日 (18.10.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/77723 A1

(51) 国際特許分類: G02B 5/23, G02C 7/10, B32B 27/40

(NISHIZAWA, Chiharu) [JP/JP]. 河野憲治 (KOUNO, Kenji) [JP/JP]; 〒300-4247 茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学株式会社 総合研究所内 Ibaraki (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/02978

(22) 国際出願日: 2001 年 4 月 6 日 (06.04.2001)

(74) 代理人: 弁理士 山本 忠 (YAMAMOTO, Tadashi); 〒143-0023 東京都大田区山王2丁目1番8号 山王アーバンライフ520号 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): JP, KR, US.

(30) 優先権データ:  
PCT/JP00/02298 2000 年 4 月 10 日 (10.04.2000) JP

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱瓦斯化学株式会社 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸ノ内二丁目5番2号 Tokyo (JP).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西沢千春

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: TRANSPARENT SYNTHETIC RESIN LAMINATE HAVING PHOTOCHROMISM

(54) 発明の名称: フォトクロミック性を有する透明な合成樹脂積層体

(57) Abstract: A transparent synthetic resin laminate having photochromism which comprises two transparent synthetic resin layers and, being present between them, a photochromic layer which has been formed by the curing of a mixture of a photochromic organic compound with a two-part polyurethane comprising a polyurethane prepolymer and a curing agent.

(57) 要約:

2個の透明な合成樹脂層と、ポリウレタンプレポリマーと硬化剤の2液型のポリウレタンとフォトクロミック性有機化合物との混合物の硬化により形成された、該2個の透明な合成樹脂層間に介在するフォトクロミック層とからなるフォトクロミック性を有する透明な合成樹脂積層体。

WO 01/77723 A1

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 明細書

### フォトクロミック性を有する透明な合成樹脂積層体

#### 技術分野

本発明は、フォトクロミック性を有する透明な合成樹脂積層体に関し、特に光学レンズ等に使用され、フォトクロミック塗膜の厚さの制御、表面平滑性に優れ、かつ発色、消色速度の早いフォトクロミック特性を有する透明な合成樹脂積層体に関する。

#### 背景技術

従来の光学レンズ、特にフォトクロミックレンズは、無機系のものが一般的に普及してきた。即ちガラス、CR-39等の硬化性プラスチックの表面に無機のフォトクロミック性の塗膜層を付加するのが一般的であった。最近、レンズそのものとして、耐衝撃性を有する高いプラスチックレンズが普及して来ている。特に、米国においてはポリカーボネートのレンズが広く普及しており、またアウトドアでの活動が盛んで耐衝撃性を有するサングラスへの需要が急増している。

従来、フォトクロミック特性を有する合成樹脂積層体としては、シリコーン系表面硬化塗料にフォトクロミック性有機化合物を添加して基板片面に塗布し、硬化させたものや、ウレタン系塗料にフォトクロミック性有機化合物を添加して合成樹脂基板片面に塗布し、硬化させたものが知られていた（特開昭63-178193）。

しかし、合成樹脂基板の片面にフォトクロミック性有機化合物を含有する塗料を塗布する方法は、塗膜表面の平滑なものを得ることが困難であり、また塗膜の厚さの制御も困難であった。このように塗膜表面が平滑でない場合には、

フォトクロミックレンズとして該積層体を使用した場合、レンズを通しての像の歪みを生ずることになり、実用上好ましくない。

また、特開昭61-148048は、スピロナフトオキサジン誘導体を含有させたフォトクロミック層を透明性材料層間に介在してなるフォトクロミック積層体を開示している。該先行技術では、フォトクロミック層に1液型のポリウレタン樹脂を含有させる実施例も開示されているが、発色、消色速度共に遅く、不十分である。

さらに、フォトクロミックレンズでも樹脂への直接練り込み、樹脂表面への塗装等種々の方法が試行されたが、練り込み時のフォトクロミック素子の耐熱性の不足から性能の発現不足、また表面への塗装も塗膜厚さの制約からコントラスト不足等の理由で実用化がいまだになされていない。

このようにフォトクロミックレンズとして、発色、消色速度が早く、フォトクロミック層の塗膜の表面平滑性及び塗膜の厚さの制御に優れたフォトクロミック性を有する透明な合成樹脂積層体は得られていないのが現状である。

#### 発明の開示

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであり、本発明の目的は発色、消色速度が早く、且つ長期に渡り発色時のコントラストを維持し、フォトクロミック層の塗膜表面の平滑性及び塗膜厚さの制御に優れたフォトクロミック性を有する透明な合成樹脂積層体を提供することである。

本発明者らは、かかる状況に鑑み、上記従来の問題点を検討した結果、2個の透明な合成樹脂層間に、ポリウレタンプレポリマーと硬化剤の2液型のポリウレタンとフォトクロミック性有機化合物及び光安定剤や酸化防止剤との混合物から硬化により形成されたフォトクロミック層を介在させることにより、発色、消色速度が早く、且つ長期に渡り発色時のコントラストを維持し、フォトクロミック層の塗膜の表面平滑性及び塗膜の厚さの制御に優れたフォトクロミ

ック性を有する透明な合成樹脂積層体が得られることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は2個の透明な合成樹脂層と、ポリウレタンプレポリマーと硬化剤の2液型のポリウレタンとフォトクロミック性有機化合物更には光安定剤や酸化防止剤を添加した混合物の硬化により形成された、該2個の透明な合成樹脂層間に介在するフォトクロミック層とからなるフォトクロミック性を有する透明な合成樹脂積層体を提供する。

また、本発明は透明な合成樹脂シートの片面に、ポリウレタンプレポリマーと硬化剤の2液型のポリウレタン、フォトクロミック性有機化合物及び溶媒更には光安定剤や酸化防止剤を添加した混合物を塗布した後、該混合物から溶媒を実質的に含まない状態まで溶媒を除去し、次に該合成樹脂シートの塗布面に他の透明な合成樹脂シートを貼り合わせた後、2液型のポリウレタンを硬化させ、フォトクロミック層を形成させることを特徴とするフォトクロミック性を有する透明な合成樹脂積層体の製造方法を提供する。

以下、本発明の構成を詳細に説明する。

本発明に使用する透明な合成樹脂は透明性の高い樹脂であれば特に限定されないが、ポリカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂を使用するのが好ましい。2個の透明な合成樹脂の組み合わせは、2個の透明な合成樹脂各々がポリカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂又はその両方が適用される。50～2000 $\mu$ mの厚みを有する透明な合成樹脂が使用される。特にレンズ状に曲げ加工を施す場合は、100～1000 $\mu$ mの厚みの合成樹脂シートを使用するのが好ましい。

本発明では、2個の透明な合成樹脂層間に介在する、フォトクロミック性有機化合物及び光安定剤や酸化防止剤を含み、かつ、ポリウレタンプレポリマーと硬化剤からなる2液型のポリウレタンの硬化により形成されたフォトクロミック層を設ける。これにより、耐熱、耐衝撃性に優れ、レンズとして使用した場合の発色及び消色速度が早く、フォトクロミック層の塗膜の表面平滑性に優

れたフォトクロミック性能も従来の無機系のものに匹敵し、且つ長期に渡り発色時のコントラストなどのフォトクロミック特性を維持する透明な合成樹脂積層体の工業的生産が可能となった。

一般にポリウレタンには1液型と2液型があるが、本発明では、発色及び消色速度の点及びフォトクロミック化合物、種々の添加剤との相溶性の点からポリウレタンのプレポリマーと硬化剤とからなる2液型のポリウレタンを使用することが好ましい。(実際にはプレポリマーを特定溶媒中に溶解させ、フォトクロミック化合物を始め種々の添加剤を混合した後、硬化剤を添加する。)

ポリウレタンプレポリマーとしてはイソシアネートとポリオールとを一定割合で反応させた化合物を用いる。すなわち、ポリウレタンプレポリマーはジイソシアネートとポリオールから得られる両末端がイソシアネート基を有する化合物である。ポリウレタンプレポリマーに使用されるジイソシアネート化合物としてはジフェニールメタン-4, 4'-ジイソシアネート(MDI)が好ましい。またポリオールとしては5~30の重合度を有するポリプロピレングリコール(PPG)を使用することが好ましい。

ポリウレタンプレポリマーの分子量は数平均分子量500~5000のものであり、好ましくは1500~4000、より好ましくは2000~3000である。

一方、硬化剤としては水酸基を2個以上有する化合物であれば特に限定されるものではなく、ポリウレタンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリカーボネートポリオール等が例示され、その中でも特定のイソシアネートと特定のポリオールから得られる末端に水酸基を有するポリウレタンポリオールが好ましい。特にジイソシアネートとポリオールから誘導される少なくとも両末端基に水酸基を有するポリウレタンポリオールが好ましく、該ジイソシアネートとしてはトリレンジイソシアネート(TDI)を使用することが好ましい。また、ポリオールとしては重合度が5~30のPPGを使用することが好ましい。

この硬化剤の分子量は数平均分子量500～5000であり、好ましくは1500～4000、より好ましくは2000～3000である。

これらのポリウレタンプレポリマー及び硬化剤は粘度調節のために酢酸エチル及びテトラヒドロフランなどの溶媒を使用してもよい。

本発明でフォトクロミック性を有する有機化合物はポリウレタンプレポリマーとの相溶性が良ければ特に限定されず、市販有機フォトクロミック化合物が使用できる。フォトクロミック性能から、スピロピラン系化合物、スピロオキサジン系化合物及びナフトピラン系化合物が、有機フォトクロミック化合物として好ましく使用される。

スピロピラン系化合物の具体例としては、1', 3', 3', -トリメチルスピロ(2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-インドリン)、1', 3', 3', -トリメチルスピロ-8-ニトロ(2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-インドリン)、1', 3', 3', -トリメチル-6-ヒドロキシスピロ(2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-インドリン)、1', 3', 3', -トリメチルスピロ-8-メトキシ(2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-インドリン)、5'-クロル-1', 3', 3', -トリメチル-6-ニトロスピロ(2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-インドリン)、6, 8-ジブromo-1', 3', 3', -トリメチルスピロ(2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-インドリン)、8-エトキシ-1', 3', 3', 4', 7'-ペンタメチルスピロ(2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-インドリン)、5'-クロル-1', 3', 3', -トリメチルスピロ-6, 8-ジニトロ(2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-インドリン)、3, 3, 1-ジフェニル-3H-ナフト-(2, 1-13)ピラン、1, 3, 3, -トリフェニルスピロ[インドリン-2, 3'-(3H)-ナフト(2, 1-b)ピラン]、1-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタメチルベンジル)-3, 3-ジメチルスピロ[インドリン-2, 3'-(3H)-ナフト(2, 1-b)ピラン]、1-(2-メトキシ-5-ニトロベンジル)-3, 3-ジメチルスピロ[インドリン-2, 3'-ナフト(2, 1-b)ピ

ラン]、1-(2-ニトロベンジル)-3,3-ジメチルスピロ [インドリン-2,3'-ナフト(2,1-b)ピラン]、1-(2-ナフチルメチル)-3,3-ジメチルスピロ [インドリン-2,3'-ナフト(2,1-b)ピラン]、1,3,3-トリメチル-6'-ニトロスピロ [2H-1-ベンゾピラン-2,2'-[2H]-インドール] 等が挙げられる。

また、スピロオキサジン系化合物の具体例としては、1,3,3-トリメチルスピロ [インドリノー2,3'-[3H]ナフト[2,1-b][1,4]オキサジン]、5-メトキシ-1,3,3-トリメチルスピロ [インドリノー2,3'-[3H]ナフト[2,1-b][1,4]オキサジン]、5-クロル-1,3,3-トリメチルスピロ [インドリノー2,3'-[3H]ナフト[2,1-b][1,4]オキサジン]、4,7-ジエトキシ-1,3,3-トリメチルスピロ [インドリノー2,3'-[3H]ナフト[2,1-b][1,4]オキサジン]、5-クロル-1-ブチル-3,3-ジメチルスピロ [インドリノー2,3'-[3H]ナフト[2,1-b][1,4]オキサジン]、1,3,3,5-テトラメチル-9'-エトキシスピロ [インドリノー2,3'-[3H]ナフト[2,1-b][1,4]オキサジン]、1-ベンジル-3,3-ジメチルスピロ [インドリン-2,3'-[3H]ナフト[2,1-b][1,4]オキサジン]、1-(4-メトキシベンジル)-3,3-ジメチルスピロ [インドリン-2,3'-[3H]ナフト[2,1-b][1,4]オキサジン]、1-(2-メチルベンジル)-3,3-ジメチルスピロ [インドリン-2,3'-[3H]ナフト[2,1-b][1,4]オキサジン]、1-(3,5-ジメチルベンジル)-3,3-ジメチルスピロ [インドリン-2,3'-[3H]ナフト[2,1-b][1,4]オキサジン]、1-(4-クロロベンジル)-3,3-ジメチルスピロ [インドリン-2,3'-[3H]ナフト[2,1-b][1,4]オキサジン]、1-(4-ブロモベンジル)-3,3-ジメチルスピロ [インドリン-2,3'-[3H]ナフト[2,1-b][1,4]オキサジン]、1-(2-フルオロベンジル)-3,



3-ジメチルスピロ [インドリン-2, 3' - [3H] ナフト [2, 1-b] [1, 4] オキサジン]、1, 3, 5, 6-テトラメチル-3-エチルスピロ [インドリン-2, 3' - [3H] ピリド [3, 2-f] [1, 4] -ベンゾ オキサジン]、1, 3, 3, 5, 6-ペンタメチルスピロ [インドリン-2, 3' - [3H] ピリド [3, 2-f] [1, 4] -ベンゾオキサジン]、6' - (2, 3-ジヒドロ-1H-インドール-1-イル) -1, 3-ジヒドロ-3, 3-ジメチル-1-プロピルスピロ [2H-インドール-2, 3' - [3H] -ナフト [2, 1-b] [1, 4] オキサジン]、6' - (2, 3-ジヒドロ-1H-インドール-1-イル) -1, 3-ジヒドロ-3, 3-ジメチル-1-(2-メチルプロピル)-スピロ [2H-インドール-2, 3' - [3H] -ナフト [2, 1-b] [1, 4] オキサジン]、1, 3, 3-トリメチル-1-6' - (2, 3-ジヒドロ-1H-インドール-1-イル) -スピロ [2H-インドール-2, 3' - [3H] -ナフト [2, 1-b] [1, 4] オキサジン]、1, 3, 3-トリメチル-6' - (1-ピペリジル) -スピロ [2H-インドール-2, 3' - [3H] -ナフト [2, 1-b] [1, 4] オキサジン]、1, 3, 3-トリメチル-6' - (1-ピペリジル) -スピロ [2H-インドール-2, 3' - [3H] -ナフト [2, 1-b] [1, 4] オキサジン]、1, 3, 3-トリメチル-6' - (1-ピペリジル) -6-(トリフルオロメチル)-スピロ [2H-インドール-2, 3' - [3H] -ナフト [2, 1-b] [1, 4] オキサジン]、1, 3, 3, 5, 6-ペンタメチルスピロ [2H-インドール-2, 3' - [3H] -ナフト [2, 1-b] [1, 4] オキサジン] 等が挙げられる。

更に、ナフトピラン系化合物の具体例としては、3, 3-ジフェニル-3H-ナフト [2, 1-b] ピラン、2, 2-ジフェニル-2H-ナフト [1, 2-b] ピラン、3-(2-フルオロフェニル)-3-(4-メトキシフェニル)-3H-ナフト [2, 1-b] ピラン、3-(2-メチル-4-メトキシフェニル)-3-(4-エトキシフェニル)-3H-ナフト [2, 1-b] ピラ

ン、3-(2-フリル)-3-(2-フルオロフェニル)-3H-ナフト[2, 1-b]ピラン、3-(2-チエニル)-3-(2-フルオロ-4-メトキシフェニル)-3H-ナフト[2, 1-b]ピラン、3-{2-(1-メチルピロリル)}-3-(2-メチル-4-メトキシフェニル)-3H-ナフト[2, 1-b]ピラン、スピロ[ビスクロ[3. 3. 1]ノナン-9, 3'-3H-ナフト[2, 1-b]ピラン]、スピロ[ビスクロ[3. 3. 1]ノナン-9-2'-3H-ナフト[2, 1-b]ピラン]、4-[4-[6-(4-モルフォルニル)-3-フェニル]-3H-ナフト[2, 1-b]ピラン-3-イル]フェニル]-モルフォリン、4-[3-(4-メトキシフェニル)-3-フェニル]-3H-ナフト[2, 1-b]ピラン-6-イル]-モルフォリン、4-[3, 3-ビス(4-メトキシフェニル)-3H-ナフト[2, 1-b]ピラン-6-イル]-モルフォリン、4-[3-フェニル-3-[4-(1-ピペリジル)フェニル]-3H-ナフト[2, 1-b]ピラン-6-イル]-モルフォリン、2, 2-ジフェニル-2H-ナフト[2, 1-b]ピラン等が挙げられる。

本発明の合成樹脂積層体の寿命の確保には各種の安定剤を添加する必要がある。安定剤としてはヒンダードアミン等の光安定剤やヒンダードフェノール等の酸化防止剤が添加される。

ヒンダードアミンの具体例としては、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-[[3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)]-[4-ヒドロキシフェニル]メチル]ブチルマロネート、1-(メチル)-8-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-セバケート、1-[2-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]-4-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、

4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、トリエチレンジアミン、8-アセチル-3-ドデシル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-1, 3, 8-トリアザスピロ[4, 5]デカン-2, 4-ジオン等が挙げられる。その他ニッケル系紫外線安定剤として、[2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)]-n-ブチルアミンニッケル、ニッケルコンプレックス-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル・リン酸モノエチレート、ニッケル・ジブチルジチオカーバメイト等も使用することが可能である。特にヒンダードアミン系の光安定剤としては、3級のヒンダードアミン化合物であるビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-セバケート、または1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールとトリデシルアルコールと1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸との縮合物が好ましい。

また、具体的な酸化防止剤の例としては1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、テトラキス-[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1, 3, 5-トリス(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)-S-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)トリオン、ステアリル- $\beta$ -(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1, 3, 5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアヌール酸、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン等が挙げられる。

特にフェノール系酸化防止剤としては、ヒンダードフェノールを3個以上含有する1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチル

ェニル) ブタン、テトラキスー [メチレンー3ー (3', 5' -ジ- t-ブチルー4' -ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ- t-ブチルー4-ヒドロキシベンジル) -1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6- (1H, 3H, 5H) -トリオンが好ましい。

本発明のフォトクロミック性を有する透明な合成樹脂積層体は以下の方法により製造される。ポリウレタンプレポリマーを特定有機溶媒で希釈した溶液に、フォトクロミック性有機化合物を樹脂固形分に対して0.2~5%の割合で加え、さらに樹脂固形分に対して0.1~5%のヒンダードアミン系の光安定剤及び/又は酸化防止剤等の添加剤を加え、均一に攪拌混合する。その後、更にイソシアネート基 (I) と硬化剤の水酸基 (H) の比 I/H が0.9~2.0、好ましくは1~1.0を目安として硬化剤を加えさらに攪拌し、溶液を形成させる。溶液中のポリマー濃度は、一般的には40~90重量%が適当である。該溶液を透明な合成樹脂シート片面に塗布厚100~1000ミクロンのドクターブレードを使用して塗布した。塗布後、塗布面が溶媒を実質的に含まない状態迄加熱乾燥し、該合成樹脂シートの塗布面に他の透明な合成樹脂シートを貼り合わせ、サンドイッチ状とした。上記の加熱乾燥は通常20~50℃で、5~60分間行う。該積層シートを加熱し硬化剤を含むウレタンプレポリマーを硬化させ、透明な合成樹脂積層体を得た。ポリウレタンプレポリマーの硬化条件は、通常60~140℃で、2時間~1週間である。

溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンのような炭化水素、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸イソプロピル、酢酸n-プロピル、酢酸イソブチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソアミル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸イソブチル等のエステル、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、シクロヘキシルケトン等のケトン類、酢酸セロソルブ、ジエチルグリコールジアセテート、エチレングリコールモノn-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコール、モノメチルエーテルアセテート等のエーテル

エステル類、ジアセトンアルコール、 $t$ -アミルアルコール等の三級アルコール及びテトラヒドロフラン等が挙げられる。特に酢酸エチル及びテトラヒドロフラン及びトルエンが好ましい。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に何らの制限を受けるものではない。

#### 実施例 1～4

NCO基当量重量（当量重量とは官能基1個当たりの平均分子量）が1500のポリウレタン前駆体（ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートと平均重合度が15のポリプロピレングリコールを反応させて得られたもの）15gをテトラヒドロフラン8.3gで希釈した溶液にフォトクロミック化合物1もしくは2を樹脂固形分に対して2%、添加剤1を1～2%溶解させ、均一になるまで攪拌した後、水酸基当量重量が1050である硬化剤（トリレンジイソシアネートと平均重合度が10のポリプロピレングリコールを反応させて得られたもの）3gを加えさらに攪拌した。

上記溶液を厚さ700 $\mu$ mのポリカーボネートフィルム（ユーピロン、三菱瓦斯化学（株）製）に塗布厚400 $\mu$ mのドクターブレード（ヨシミツ精機（株）社製）を使用し塗布した。塗布後、溶媒を45℃、10分間熱風乾燥機に入れて蒸発させ、ポリカーボネートフィルムによって貼り合わせ、シート状にし、70℃で2日間加熱硬化させた。こうして得られた合成樹脂積層体について最大吸収波長での透過率測定及び耐光性について評価を行い、かつフォトクロミック層の厚みを測定し、さらに外観を観察した。表1に積層体形成のための各種成分仕様を示し、表2に積層体の評価結果を示した。

フォトクロミック化合物1：

1, 3-ジヒドロ-1, 3, 3, 5, 6 (1, 3, 3, 4, 5) ペンタメチルスピロ [2H-インドール-2, 3-[3H]-ナフト [2, b] [1, 4] オキサジン]

フォトクロミック化合物 2 :

3, 3-ジフェニル-3H-ナフト [2, 1-b] ピラン

添加剤 1 :

ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート

各性能は次の方法により評価した。

#### [透過率の測定]

超モノクロ光源 (日本分光 (株)) で 360 nm の単一波長光を照射させながら 5 分後の透過率及び非照射時の透過率を測定した。透過率測定には分光光度計 (日本分光 (株) 製) を使用し、最大吸収波長での透過率を測定した。

#### [耐光性評価]

暴露前と下記条件下のサンシャインウエザーメーターに 60 時間暴露した後のコントラストを測定し、暴露前と比較するため、コントラスト保持率を算出して寿命の評価を行った。

##### イ) サンシャインウエザーメーターの設定条件

- ・放射照度 : 255 W/m<sup>2</sup> (300~700 nm)
- ・温度 : 室温
- ・降雨なし

##### ロ) 明度 (コントラスト) 保持率 (%) の算出

$$\text{明度保持率} = (L^*_3 - L^*_4) \times 100 / (L^*_1 - L^*_2)$$

- ・  $L^*_1$  : 耐光試験前 (紫外光非照射時) の明度

- ・  $L^*_2$  : 耐光試験前（紫外光照射時）の明度
- ・  $L^*_3$  : 耐光試験後（紫外光非照射時）の明度
- ・  $L^*_4$  : 耐光試験後（紫外光照射時）の明度

#### ハ) 評価

コントラストの寿命については次の基準で評価した。

○ : 耐光試験後、コントラスト保持率が70%以上に保持

△ : 耐光試験後、コントラスト保持率が70%未満

#### [発色速度及び消色速度]

発色速度 ( $t_a$ ) 及び消色速度 ( $t_b$ ) は以下により測定した。紫外光非照射時における透過率を  $T_1$ 、紫外光照射時の透過率を  $T_2$  とし、

$t_a$  ; 紫外光照射により透過率が  $T_1$  から  $(T_1 + T_2) / 2$  にまで変化する時間

$t_b$  ; 照射された紫外光を遮断することにより透過率が  $T_2$  から  $(T_1 + T_2) / 2$  にまで変化する時間

を最大吸収波長での透過率の経時変化曲線より求めた。

#### 比較例 1

ウレタンとして溶剤型1液タイプのハマタイY-7122-A（横浜ゴム（株）製）に変更した以外は、実施例1と同様に実験を行い合成樹脂積層体を得た。成分仕様を表1に評価結果を表2に示した。

#### 実施例 5～12

実施例1と同様のポリウレタン前駆体15gを有機溶剤13.6g（トルエン4.6g、メチルエチルケトン1.8g、および酢酸エチル7.2g）で希

釈した溶液に有機フォトリソミック化合物 3 を樹脂固形分に対して 1 %、および有機フォトリソミック化合物 4 を樹脂固形分に対して 0.5 % 加え、更に添加剤 1 ~ 4 を表 3 に示す配合量で添加し溶解させ、実施例 1 と同様の硬化剤 1.6 g を加えて攪拌した。

上記溶液を厚さ 300  $\mu\text{m}$  のポリカーボネートフィルム（ユーピロン、三菱瓦斯化学（株）製）に塗布厚 300  $\mu\text{m}$  のドクターブレード（ヨシミツ精機（株）社製）を使用し塗布した。塗布後、溶媒を 45℃ の熱風乾燥機に 10 分間入れ、溶剤を揮発させた。更に別の 300  $\mu\text{m}$  厚のポリカーボネートフィルムを貼り合わせ、シート状にし、70℃ で 3 日間加熱硬化させた。こうして得られた合成樹脂積層体を用いて実施例 1 と同様の評価を行ったが、耐光性評価は装置を変更し、更に紫外線放射強度を上げて評価した。評価結果は表 4 に示した。また作製したサンプルを太陽光に曝すとブラウン色になり、暗所へ持っていくと消色した。

有機フォトリソミック化合物 3 :

4 - [4 - [6 - (4 - モルフォリル) - 3 - フェニル - 3 H - ナフト [2, 1 - b] ピラン - 3 - イル] フェニル] - モルフォリン

有機フォトリソミック化合物 4 :

1, 3 - ジヒドロ - 1, 3, 3, 5, 6 (1, 3, 3, 4, 5) - ペンタメチル - スピロ (2 H - インドール - 2, 3 - [3 H] - ナフト [2, b] [1, 4] オキサジン)

添加剤 1 ; 実施例 1 に同じ

ビス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケート



## 添加剤2

ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) セバケート

## 添加剤3

ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) セバケート

+

1-(メチル)-8-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリ  
ジル)-セバケート

## 添加剤4

1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェ  
ニル) ブタン

〔透過率の測定〕と〔発色速度及び消色速度〕の測定評価は実施例1と同様に行った。

## 〔耐光性評価〕

評価としては、耐光試験の前と後で、UVランプを5分間照射し、発色によるコントラスト（明度）と色差を測定し、耐光試験によるコントラスト保持率と消色時の変色度合いを算出して、耐光性評価した。耐光試験は、キセノンランプを光源とした装置（機器名：SUNTEST CPS+、メーカー：ATLAS製）を用いて、放射照度750W/m<sup>2</sup>（300～800nm）に、20時間投入した。またUVランプは超モノクロ光源（日本分光（株））で360nmの単一波長である。

## イ）明度（コントラスト）保持率の算出

実施例1と同様にして、算出した。

## ロ）変色度合いの算出

変色度合い＝

$$[(L^*_1 - L^*_3)^2 + (a^*_1 - a^*_3)^2 + (b^*_1 - b^*_3)^2]^{1/2}$$

- $a^*_1$  : 耐光試験前 (UV 光非照射) の  $a^*$  値
- $a^*_3$  : 耐光試験後 (UV 光非照射) の  $a^*$  値
- $b^*_1$  : 耐光試験前 (UV 光非照射) の  $b^*$  値
- $b^*_3$  : 耐光試験後 (UV 光非照射) の  $b^*$  値

#### ハ) 評価

○ : 耐光試験後、コントラストが 70% 以上、且つ変色度合いが 5% 未満

△ : 耐光試験後、コントラストが 70% 未満、又は変色度合いが 5% 以上

#### 産業上の利用可能性

透明な合成樹脂表面にポリウレタン層を形成するに当たって、2液型の熱硬化性の特定ポリウレタンを使用し、ポリウレタンプレポリマー、硬化剤及びフォトクロミック化合物を始とした種々の添加物を特定溶媒中にて混合することによって、フォトクロミック性能を何ら損なうことなくポリウレタン層を形成でき、実質的に無溶媒状態とした後で他の透明な合成樹脂を貼り合わせた後、熱硬化させることにより利用価値の高いフォトクロミック性を有する透明な合成樹脂積層体が効率良く生産できるようになった。また、該積層体を用いることによって高いフォトクロミック性能を有し、かつフォトクロミック層が平滑なプラスチックレンズが容易に得られるようになった。

表-1

	ポリウレタン 前駆体 (g)	硬化剤 (g)	THF (注1) (g)	フォトクロミック 化合物の種類	フォトクロミック 化合物濃度 (%)	添加剤	添加剤 濃度 (%)
実施例 1	15	3	8.3	1	2	1	1
2	15	3	8.3	1	2	1	2
3	15	3	8.3	2	2	1	1
4	15	3	8.3	2	2	1	2
比較例 1	30(注2)	—	—	1	2	1	1

注1： テトラヒドロフラン

注2： 溶剤型1液

表-2

	フォトクロミック層厚み (μm)	発色時 色調	最大吸収波長 (nm)	最大吸収波長での透過率		発色速度 t a (sec)	消色速度 t b (sec)	外観	寿命
				紫外光					
				非照射時 (%)	照射時 (%)				
実施例 1	177	青	620	83	58	13	13	良	○
2	178	青	620	83	58	13	13	良	○
3	181	黄	440	87	65	10	10	良	○
4	179	黄	440	88	65	10	10	良	○
比較例 1	175	青	620	80	52	23	26	良	△

表-3

	ポリウ レタン 前駆体  (g)	硬化剤  (g)	トルエン MEK (注3) 酢酸エチル  (g)	フォトクロミ ック化合物		添加剤			
				種類	濃度 (%)	光安定剤		酸化防止剤	
						種類	濃度 (%)	種類	濃度 (%)
実施例5	15	1.6	13.6	3	1.0	2	3.0	—	—
				4	0.5				
実施例6	15	1.6	13.6	3	1.0	2	3.0	4	3.0
				4	0.5				
実施例7	15	1.6	13.6	3	1.0	3	3.0	—	—
				4	0.5				
実施例8	15	1.6	13.6	3	1.0	3	3.0	4	3.0
				4	0.5				
実施例9	15	1.6	13.6	3	1.0	1	3.0	—	—
				4	0.5				
実施例10	15	1.6	13.6	3	1.0	3	15.0	—	—
				4	0.5				
実施例11	15	1.6	13.6	3	1.0	3	15.0	4	3.0
				4	0.5				
実施例12	15	1.6	13.6	3	1.0	—	—	—	—
				4	0.5				

注3：メチルエチルケトン

表-4

	フォトクロミック層の厚み  (μm)	最大吸収波長  (nm)	最大吸収波長での透過率		発色速度  t a  (sec)	消色速度  t b  (sec)	外観	寿命		
			紫外光					明度保持率  (%)	変色度合い	評価
			非照射時  (%)	照射時  (%)						
実施例5	133	460	84	63	13	15	良	72	3	○
実施例6	140	460	84	65	14	16	良	74	2	○
実施例7	137	460	85	61	14	16	良	70	4	○
実施例8	128	460	84	67	14	16	良	73	3	○
実施例9	136	460	85	65	13	15	良	43	7	△
実施例10	132	460	85	63	14	16	良	51	4	△
実施例11	135	460	84	66	14	16	良	56	3	△
実施例12	138	460	85	67	13	15	良	34	10	△

## 請求の範囲

1. 2個の透明な合成樹脂層と、ポリウレタンプレポリマーと硬化剤の2液型のポリウレタンとフォトクロミック性有機化合物との混合物の硬化により形成された、該2個の透明な合成樹脂層間に介在するフォトクロミック層とからなるフォトクロミック性を有する透明な合成樹脂積層体。
2. 前記ポリウレタンプレポリマーがジイソシアネートとポリオールから得られる両末端にイソシアネート基を有する化合物である請求の範囲1記載の積層体。
3. 前記ポリウレタンプレポリマーが、数平均分子量500～5000であるプレポリマーと数平均分子量500～5000の硬化剤から誘導された化合物である請求の範囲1記載の積層体。
4. 前記ポリウレタンプレポリマーが、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートとポリプロピレングリコールから誘導された両末端にイソシアネートを有する化合物である請求の範囲2記載の積層体。
5. 前記硬化剤がジイソシアネートとポリオールから得られる少なくとも両末端に水酸基を有する化合物である請求の範囲1記載の積層体。
6. 前記硬化剤がトリレンジイソシアネートとポリプロピレングリコールから誘導された少なくとも両末端に水酸基を有する化合物である請求の範囲5記載の積層体。
7. 前記2液型ポリウレタンが、3級のヒンダードアミン系光安定剤を含む請

求の範囲 1 記載の積層体。

8. 前記 2 液型ポリウレタンが、前記 3 級のヒンダードアミン系光安定剤とヒンダードフェノールが 3 個以上含有する酸化防止剤を含む請求の範囲 1 記載の積層体。

9. 前記フォトクロミック性有機化合物が、スピロピラン系化合物、スピロオキサジン系化合物又はナフトピラン系化合物である請求の範囲 1 記載の積層体。

10. 前記 2 個の透明な合成樹脂の各々がポリカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂又はポリカーボネート樹脂とポリメチルメタクリレート樹脂とである請求の範囲 1 記載の積層体。

11. 前記透明な合成樹脂がシートである請求の範囲 1 記載の積層体。

12. 透明な合成樹脂シートの片面に、ポリウレタンプレポリマーと硬化剤の 2 液型のポリウレタン、フォトクロミック性有機化合物及び溶媒の混合物を塗布した後、該混合物から溶媒を実質的に含まない状態まで溶媒を除去し、次に該合成樹脂シートの塗布面に他の透明な合成樹脂シートを貼り合わせた後、2 液型のポリウレタンを硬化させ、フォトクロミック層を形成させることを特徴とするフォトクロミック性を有する透明な合成樹脂積層体の製造方法。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02978

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> G02B 5/23, G02C 7/10, B32B 27/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> G02B 5/23, G02C 7/10, B32B 27/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1940-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1991-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, 294056, A2 (Pilkington PLC), 07 December, 1988 (07.12.88), Full text; all drawings & GB, 8712210, A & JP, 2849386, B2 & US, 4889413, A & DE, 3888868, C & BR, 8802478, A & AT, 104066, T & ES, 2054804, T	1-12
A	JP, 4-226750, A (Nissan Motor Co., Ltd., et al.), 17 August, 1992 (17.08.92), Full text; all drawings (Family: none)	1-12
A	JP, 63-178193, A (Nippon Sheet Glass Company, Limited), 22 July, 1988 (22.07.88), Full text; all drawings (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search  
03 July, 2001 (03.07.01)

Date of mailing of the international search report  
10 July, 2001 (10.07.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02978

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 61-148048, A (Unitika Ltd.), 05 July, 1986 (05.07.92), Full text; all drawings (Family: none)	1-12

EP US

PCT

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JP01/02978	国際出願日 (日.月.年) 06.04.01	優先日 (日.月.年) 10.04.00	
出願人(氏名又は名称) 三菱瓦斯株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G02B 5/23 G02C 7/10 B32B 27/40

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G02B 5/23 G02C 7/10 B32B 27/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1940-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1991-2001年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	<p>EP 294056 A2 (PILKINGTON PLC)          7. 12月. 1988 (07. 12. 88)          全文、全図          &amp; GB 8712210 A &amp; JP 2849386 B2          &amp; US 4889413 A &amp; DE 3888868 C          &amp; BR 8802478 A &amp; AT 104066 T          &amp; ES 2054804 T</p> <p>*JP 4-226750 A (日産自動車株式会社 外2名)          17. 8月. 1992 (17. 08. 92)</p>	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 07. 01

国際調査報告の発送日

10.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

峰 祐治

2V

7635

印

電話番号 03-3581-1101 内線 6532

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	全文、全図 (ファミリーなし)	1-12
	JP 63-178193 A (日本板硝子株式会社) 22. 7月. 1988 (22. 07. 88)	
A	全文、全図 (ファミリーなし)	1-12
	JP 61-148048 A (ユニチカ株式会社) 5. 7月. 1986 (05. 07. 86)	
A	全文、全図 (ファミリーなし)	1-12

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**